

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-091551

(43)Date of publication of application : 22.04.1988

(51)Int.Cl.

G01N 27/62

B01D 15/08

G01N 30/68

(21)Application number : 61-236337

(71)Applicant : YATORON:KK

(22)Date of filing : 06.10.1986

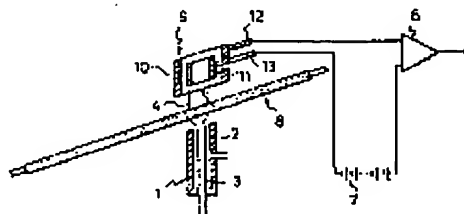
(72)Inventor : OGASAWARA MINORU

### (54) APPARATUS FOR DETECTING IONIZATION OF HYDROGEN FLAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a good quantifying property and good reproducibility, by arranging an electrode means consisting of an anode and a cathode in the vicinity of the leading end of a hydrogen flame so that said electrode means is exposed to the combustion gas generated when a substance to be detected is burnt by the hydrogen flame.

CONSTITUTION: An electrode means 9 is constituted by concentrically arranging a small diameter cylindrical cathode element 11 inside a large diameter cylindrical anode element 10. The projection 12 integrally formed to the anode element 10 is connected to the positive pole of a power source 7 through an amplifier 6 and the projection 13 formed to the cathode element 11 pieces through the opening part of the anode element 10 to extent to the outside to be connected to the negative pole of the power source 7. When the separated specimen substance on a thin layer chromatograph 8 is burnt by a hydrogen flame 4, combustion gas becomes an ionized state and an ion current is generated in the anode element 10 and amplified by the amplifier 6 to be recorded on a recorder.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(J.P.)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-91551

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月22日

G 01 N 27/62  
B 01 D 15/08  
G 01 N 30/68

M-7363-2G  
6685-4D  
7621-2G

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水素炎イオン化検出装置

⑯ 特 願 昭61-236337

⑰ 出 願 昭61(1986)10月6日

⑱ 発 明 者 小 笠 原 稔 東京都大田区南馬込4-37-4-302

⑲ 出 願 人 株式会社 ヤトロ 東京都千代田区東神田1丁目11番4号

⑳ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外5名

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

水素炎イオン化検出装置

##### 2. 特許請求の範囲

1. 薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフの定量分析に用いられる水素炎イオン化検出装置において、陽極および陰極からなる電極手段が被検出物質を水素炎によって燃焼させた際の燃焼ガスに晒されるように該水素炎の先端近傍に配置されていることを特徴とする水素炎イオン化検出装置。

2. 特許請求の範囲第1項に記載の水素炎イオン化検出装置において、前記電極手段が円筒状陽極要素と円筒状陰極要素とから構成され、これら円筒状陽極要素および円筒状陰極要素が異なった直径を有し、しかもそれら両電極要素の一方が他方の内側に同心状に配置されていることを特徴とする水素炎イオン化検出装置。

3. 特許請求の範囲第1項に記載の水素炎イオン化検出装置において、前記電極手段が円筒状電

極要素と、この円筒状電極要素の内側に配置された円柱状電極要素とから構成され、これら両電極要素のうちの一方が陽極とされ、その他方の電極要素が陰極とされることを特徴とする水素炎イオン化検出装置。

4. 特許請求の範囲第1項に記載の水素炎イオン化検出装置において、前記電極手段が一对の平行電極板要素から構成されることを特徴とする水素炎イオン化検出装置。

5. 特許請求の範囲第1項に記載の水素炎イオン化検出装置において、前記電極手段が複数の陽極板要素と複数の陰極板要素とから構成され、これら陽極板要素および陰極板要素が交互に配置されていることを特徴とする水素炎イオン化検出装置。

6. 特許請求の範囲第1項に記載の水素炎イオン化検出装置において、前記電極手段がリング状陽極要素とリング状陰極要素とから構成され、これらリング状陽極要素およびリング状陰極要素が同一直径を有し、しかも互いに平行に隔設されている

ことを特徴とする水素炎イオン化検出装置。

7. 特許請求の範囲第1項に記載の水素炎イオン化検出装置において、前記電極手段が複数のリング状陽極要素と複数のリング状陰極要素とから構成され、これらリング状陽極要素およびリング状陰極要素が交互に配置されることを特徴とする水素炎イオン化検出装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフの定量分析に用いられる水素炎イオン化検出装置に関する。

#### (従来の技術)

クロマトグラフィの分野では、そのクロマトグラフの定量分析を行うために水素炎イオン化検出装置を用いることが知られている。例えば、ガスクロマトグラフィの分野では、ガスクロマトグラフすなわちカラムに接続された水素ガスバーナと、この水素ガスバーナによって形成される水素炎の

先端近傍に配置されたコレクタ電極と、該水素ガスバーナと該コレクタ電極との間に電圧を印加する電源手段と、上述のカラムから得られる分離試料ガスを水素炎によって燃焼させた際に該コレクタ電極に生じる電流を検出して増幅する増幅器と、この増幅器からの出力値をガスクロマトグラムとして記録すべく該増幅器に接続された記録器とからなる水素炎イオン化検出装置が用いられている。

このような水素炎イオン化検出装置の原理については周知であるけれども、本発明の理解のためにここで簡単に述べることにする。まず、水素ガスバーナとコレクタ電極との間に所定の電圧を印加した状態で、ガスクロマトグラフすなわちカラムから順次排出されてくる分離試料ガスが水素ガスバーナに供給されてその水素炎をもって燃焼させられると、その燃焼ガスはイオン化された状態となってコレクタ電極にイオン電流を生じさせることになる。このイオン電流値は該燃焼ガスの量によって決まり、この燃焼ガス量は上述のカラムからの分離試料ガスの量に対応する。したがって、

水素炎イオン化検出装置の記録器の出力値(イオン電流値)を適当に検量することによって、上述の分離試料ガスの定量分析を行うことが可能となる。

以上に述べたようなガスクロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置においては、その記録器の出力値の検量線については直線性が得られるので、ガスクロマトグラフの定量分析については、良好な定量化および再現性が得られている。

ところで、薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフの定量分析を行うために、上述の水素炎イオン化検出装置と同様な構成を持つものを用いることも知られている。第4図には、薄層クロマトグラフの定量分析用の水素炎イオン化検出装置の原理が示されている。

第4図に示すように、この水素炎イオン化検出装置は水素ガスバーナ1を具備し、この水素ガスバーナ1は空気供給用の外側管2と、水素ガス供給用の内側管3とから構成される。この水素ガスバーナ1によって、図示するような水素炎4が形

成される。また、水素炎イオン化装置は水素炎4の先端近傍に配置されるようになったコレクタ電極5と、このコレクタ電極5に接続された増幅器6と、この増幅器6と水素ガスバーナ1との間に設けられた電源7とを具備する。第4図から明らかなように、電源7の正側は増幅器6を介してコレクタ電極5に接続され、また電源7の負側が水素ガスバーナ1に接続され、このためコレクタ電極5は陽極、水素ガスバーナ1は陰極とされる。なお、増幅器6の出力側は適当な記録器(図示されない)に接続される。

第4図において、薄層クロマトグラフは参照番号8でもって示されており、この薄層クロマトグラフ8は例えば特公昭52-35320(特許第907248号)に開示されているような薄層クロマトグラフから作成され得る。すなわち、そのような薄層クロマトグラフは石英のような特に耐熱性に優れたガラス材料から作られた直径0.8ないし1.0ミリの棒要素の表面に無機性吸着剤としてシリカゲル、アルミナ、珪藻土等の微粉末を被着したものである。

この種の棒状の薄層クロマトグラフ8を用いる薄層クロマトグラフィでは、該薄層クロマトグラフ8に試料をスポットし、これを通常の薄層クロマトグラフィの場合と同様に展開溶媒をもって展開し、これにより試料が棒状の薄層クロマトグラフ8に沿って分離されることになる。

このようにして得られた薄層クロマトグラフ8は、第4図に示すように、適当な周知の送り手段（図示されない）によって水素炎4の中を徐々に通過させられる。このとき分離試料物質は水素炎4によって燃焼させられ、この燃焼ガスが上述のガスクロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置の場合と同様にコレクタ電極5にイオン電流を生じさせ、これにより薄層クロマトグラフの定量分析が達成され得ることになる。

一方、液体クロマトグラフすなわちカラムから順次排出されてくる分離試料液体を帯状あるいは円板状の耐熱多孔性物質層に付着させ、これを液体クロマトグラフとして水素炎4の中に徐々に通過させることによって、液体クロマトグラフにつ

いてもかかる薄層クロマトグラフの場合と同様な定量分析を行うことができる。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

さて、第4図に示すような薄層クロマトグラフ用あるいは液体クロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置においては、その記録器（図示されない）の出力値（イオン電流）を検量する際の検量線について直線性が得られず、その検量線特性は累乗関数となり、このため薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフの定量分析についての定量性および再現性はガスクロマトグラフの場合に比べて劣る。なお、検量線特性がなぜ累乗関数となるかという理由については、薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフが水素ガスバーナとコレクタ電極との間の電界内に配置された場合にそこに電荷が与えられて、該コレクタ電極にイオン電流が発生した際に該薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフに電子雪崩が生じるためであると考えられる。

したがって、本発明の目的は、ガスクロマトグラフの定量分析の際と同様に良好な定量性および再現性をもって、薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフの定量分析を行い得る新規な水素炎イオン化検出装置を提供することである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明によれば、薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフの定量分析に用いられる水素炎イオン化検出装置において、陽極および陰極からなる電極手段が被検出物質を水素炎によって燃焼させた際の燃焼ガスに晒されるように該水素炎の先端近傍に配置されていることを特徴とする水素炎イオン化検出装置が達成される。

本発明の一実施例によれば、前記電極手段は円筒状陽極要素と円筒状陰極要素とから構成され、これら円筒状陽極要素および円筒状陰極要素には異なった直径が与えられ、それら両電極要素の一方が他方の内側に同心状に配置される。なお、この実施例の変形例として、内側に配置された円筒

状電極要素を円柱状電極要素に置き代えてもよい。

また、本発明の別の実施例によれば、前記電極手段は一对の平行電極板要素から構成される。

本発明のさらに別の実施例によれば、前記電極手段は複数の陽極板要素と複数の陰極板要素とから構成され、これら陽極板要素および陰極板要素が交互に配置される。

本発明のさらに別の実施例によれば、前記電極手段はリング状陽極要素とリング状陰極要素とから構成され、これらリング状陽極要素およびリング状陰極要素には同一直径が与えられ、それら両電極要素は互いに平行に隔設される。

本発明のさらに別の実施例によれば、前記電極手段は複数のリング状陽極要素と複数のリング状陰極要素とから構成され、これらリング状陽極要素およびリング状陰極要素が交互に配置される。

#### 〔作 用〕

上述の記載から明らかなように、本発明によれば、水素ガスバーナを電極として用いず、陽極

および陰極からなる電極手段を被検出物質の燃焼ガスに晒されるように水素炎の先端近傍に配置することによって、薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフ自体がイオン電流発生機構に関与しないようにされている。このため本発明によれば、イオン電流値に対する検量線特性として、先に述べたガスクロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置の場合と同様な直線性が得られる。

#### (実施例)

次に、添付図面を参照して本発明による水素炎イオン化検出装置の幾つかの実施例について説明する。第1図ないし第3図にはそれぞれ本発明の別の実施例が示されており、これら実施例による水素炎イオン化検出装置は薄層クロマトグラフの定量分析に用いられるものとして図示されているが、これら水素炎イオン化検出装置は液体クロマトグラフの定量分析にも用いられ得るものである。なお、第1図ないし第3図において、水素ガスバーナ、増幅器、電源および薄層クロマトグラフに

ついては、第4図に示したものと同様な構成とすることができるので、それら構成要素は第4図の場合と同じ参照番号でもって示されている。

まず、第1図を参照すると、そこに用いられた電極手段9は水素ガスバーナによって形成される水素炎4の先端近傍に配置され、このため電極手段9は薄層クロマトグラフ8上の分離試料物質の燃焼ガスに晒されることになる。

第1図の実施例においては、電極手段9は円筒状陽極要素10と円筒状陰極要素11とから構成される。円筒状陽極要素10の直径は円筒状陰極要素11の直径よりも大きくされて、小径の円筒状陰極要素11は大径の円筒状陽極要素10の内側に同心状に配置される。円筒状陽極要素10には突出部12が一体的に形成され、この突出部12が増幅器6を介して電源7に正側に接続される。一方、円筒状陰極要素11にも突出部13が一体的に形成され、この突出部13は円筒状陽極要素10の開口部を貫通して外側に延びて、電源7の負側に接続される。

先の記載から明らかなように、薄層クロマトグラフ8上の分離試料物質が水素炎4によって燃焼させられると、その燃焼ガスはイオン化された状態となって円筒状陽極要素10にイオン電流を生じさせ、このイオン電流は増幅器6によって増幅された後に適当な記録器(図示されない)によって記録される。

第4図に示した従来の水素炎イオン化検出装置の構成とは異なって、第1図の水素炎イオン化検出装置の構成によれば、上述したようなイオン電流発生機構に対する薄層クロマトグラフ8の影響が排除されるので、かかる記録器からの出力値に対する検量線特性については、先に述べたガスクロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置の場合と同様に優れた直線性が得られる。

第1図の実施例の変形例として、小径の円筒状陰極要素11を円柱状陰極要素に置き代えてもよい。

第2図には本発明による水素炎イオン化検出装置の別の実施例が示されており、この水素炎イオ

ン化検出装置はその電極手段9が一对の平行電極板要素すなわち陽極板要素14および陰極板要素15から構成される点を除けば第1図に示したものと同様なものである。なお、第2図の変形実施例として、電極手段9を複数の陽極板要素と複数の陰極板要素とから構成し、これら陽極板要素および陰極板要素を交互に配置させてもよい。このような変形実施例によれば、第2図のものよりも一層良好な検出感度が期待される。

第3図には本発明による水素炎イオン化検出装置のさらに別の実施例が示されており、この水素炎イオン化検出装置はその電極手段9が一对のリング状電極要素すなわちリング状陽極要素16およびリング状陰極要素17から構成される点を除けば第1図に示したものと同様なものである。第3図から明らかなように、両電極要素16および17は被検出物質の燃焼ガスが上昇する方向に沿って隔設される。なお、第3図の変形実施例として、第2図の変形実施例の場合と同様に一層良好な検出感度が得られるように、電極手段9を複数の

のリング状陽極要素と複数のリング状陰極要素とから構成し、これらリング状陽極要素およびリング状陰極要素を交互に配置させてもよい。

#### 〔発明の効果〕

以上の記載から明らかなように、本発明による薄層クロマトグラフ用あるいは液体クロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置においては、薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフ自体がイオン電流発生機構に関与しないようにされていることから、イオン電流値に対する検量線特性として、先に述べたガスクロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置の場合と同様な直線性が得られ、このため薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフの定量分析についての定量性および再現性が改善されることになる。

この点を具体的に示すべく、本発明者は第4図の従来の水素炎イオン化検出装置と第1図の水素炎イオン化検出装置との再現性について以下のような比較試験を行った。

水素炎イオン化検出装置において5回繰り返された。その分析結果を従来の場合と本発明の場合とについてそれぞれ別表IおよびIIに示す。

各別表において、 $\bar{x}$ は分析回数を示し、CE欄に示された数値はコレステロールエステルの検量値、TG欄に示された数値はトリグリセライドの検量値、FC欄に示された数値はフリーコレステロールの検量値を示す。これら検量値は適当な周知の記録器によって得られたクロマトグラムのそれぞれのピーク領域における積分値であって、面積百分率として示されている。なお、各回数毎の3つの検量値の総和が100%とならない理由は不可避免的な不純物が上述の試料に含まれているからである。

また、各別表の下側欄に示された記号Xはそれぞれの検量値の平均値を、SDは標準偏差を、またCVは変動係数を示している。

別表IおよびIIを比較すれば明らかなように、本発明による場合の変動係数は従来の場合の変動係数よりも大巾に小さい。したがって、本発明に

試料として、コレステロールエステル (CE)、トリグリセライド (TG)、フリーコレステロール (FC) のそれぞれ6  $\mu$ g、8  $\mu$ g、3  $\mu$ g/mlのトルエン溶液が用いられた。薄層クロマトグラフとして、先に述べたようなガラス棒要素すなわち無機性吸着剤の外側被着層を持つガラス棒要素が用いられた。この薄層クロマトグラフには上述の試料が1  $\mu$ l スポットされ、次いでそれはn-ヘキサン：ジエチルエーテル＝9：1の展開溶媒でもって7 cmに亘って展開分離された。

第4図および第1図の双方の水素炎イオン化検出装置の作動条件については同じにされた。すなわち、水素ガスバーナへの水素ガスの供給流量については160 ml/min、また空気の供給流量については2000 ml/minとされ、電極間の印加電圧については300 Vとされた。なお、薄層クロマトグラフを水素炎の中に通過させる際の送り速度については4 mm/secとされた。

以上に述べた条件下でかかる薄層クロマトグラフの定量分析が第4図および第1図のそれぞれの

よれば、薄層クロマトグラフや液体クロマトグラフの定量分析についての定量性および再現性が改善されることが分かる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による薄層クロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置の一実施例を示す図式図、第2図は本発明による薄層クロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置の別の実施例を示す図式図、第3図は本発明による薄層クロマトグラフ用の水素炎イオン化検出装置のさらに別の実施例を示す図式図、第4図は薄層クロマトグラフ用の従来の水素炎イオン化検出装置の一例を示す図式図である。

- |              |         |
|--------------|---------|
| 1…水素ガスバーナ、   | 4…水素炎、  |
| 6…増幅器、       | 7…電源、   |
| 8…薄層クロマトグラフ、 | 9…電極手段。 |

